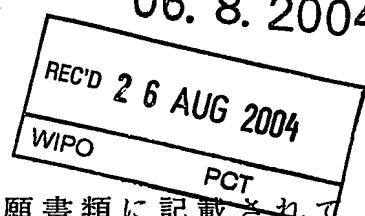


日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.8.2004



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 9月 1日

出願番号
Application Number: 特願 2003-309092

[ST. 10/C]: [JP 2003-309092]

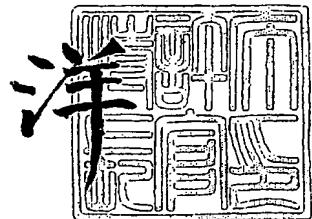
出願人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 月



【書類名】 特許願
【整理番号】 P03542-010
【提出日】 平成15年 9月 1日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町2番3号 昭和電工株式会社内
 【氏名】 谷 隆士
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町2番3号 昭和電工株式会社内
 【氏名】 齋藤 信
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町2番3号 昭和電工株式会社内
 【氏名】 植田 隆
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町2番3号 昭和電工株式会社内
 【氏名】 中村 圭一
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町2番3号 昭和電工株式会社内
 【氏名】 西村 智文
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100081994
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103218
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 牧村 浩次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100107043
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高畠 ちより
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110917
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 亨
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014535
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9815946

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

気体状の有機金属化合物を、酸化性物質の存在下に気相中で燃焼させて金属酸化物微粒子を得ることを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項2】

気体状の有機金属化合物と、酸化性物質とを混合し、混合物を燃焼させて金属酸化物微粒子を得ることを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項3】

有機金属化合物の溶液と、酸化性物質とを混合し、混合物を気体状とした後、該気体状の混合物を燃焼させて金属酸化物微粒子を得ることを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項4】

有機金属化合物の溶液を気化させた気体状の有機金属化合物を含む蒸気と、酸化性物質とを混合し、混合物を燃焼して金属酸化物微粒子を得ることを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項5】

上記酸化性物質が、酸素含有ガス、酸素、水および亜酸化窒素のいずれか1種類以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項6】

上記有機金属化合物と酸化性物質とを燃焼させる際に助燃剤を用いることを特徴とする請求項1～5項のいずれか1項に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項7】

上記有機金属化合物溶液の溶媒が助燃剤であることを特徴とする請求項3～4のいずれか1項に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項8】

上記有機金属化合物が、少なくとも金属、炭素および水素原子を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項9】

上記有機金属化合物が、アルキル金属化合物、金属アルコキシドおよび β -ジケトン金属錯体から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物を含むことを特徴とする請求項1～7項のいずれか1項に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項10】

上記アルキル金属化合物のアルキル部が、炭素数1～10のアルキル基であることを特徴とする請求項9に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項11】

上記金属アルコキシドが、金属のメトキシド、エトキシド、n-ブロポキシド、i-ブロポキシド、n-ブトキシド、sec-ブトキシド、tert-ブトキシドまたはt-アミロキシドであることを特徴とする請求項9に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項12】

上記 β -ジケトン金属錯体が、2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオン、2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンまたは2,4-ペンタンジオンの金属錯体であることを特徴とする請求項9に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項13】

上記有機金属化合物溶液の溶媒が、メチルアルコール、エチルアルコール、ブロピルアルコール、ブチルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルボキサイド、ジメチルホルムアミド、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジオキサン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチリルケトン、ジエチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、アセチルアセトン、ジイソブチリルメタンおよびジピバロイルメタンから選ばれる少なくとも1種の溶媒であることを特徴とする請求項3～4のいずれか1項

に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項14】

上記燃焼温度が、400℃以上であることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項15】

上記酸化性物質を、有機金属化合物および有機金属化合物の溶液の溶媒を完全酸化するのに必要な酸素量の0.5倍～40倍モルの量で用いることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項16】

数平均粒径が100nm以下である金属酸化物微粒子を製造することを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項17】

蛍光体である金属酸化物微粒子を製造することを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項18】

上記蛍光体が $Y_2O_3:Eu$ 、 $(Y, Gd)_2O_3:Eu$ および $YBO_3:Eu$ (Y, Gd) $BO_3:Eu$ から選ばれるいずれか1種の赤色蛍光体であることを特徴とする請求項17に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項19】

上記 $YBO_3:Eu$ (Y, Gd) $BO_3:Eu$ のホウ素源がホウ酸エステルであることを特徴とする請求項18に記載の金属酸化物微粒子の製造方法

【請求項20】

上記蛍光体が $Y_2O_3:Tb$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ および $(Mg, Sr, Ba)Al_{12}O_{19}:Mn$ から選ばれるいずれか1種の緑色蛍光体であることを特徴とする請求項17に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項21】

上記蛍光体が $Y_2O_3:Tm$ および $(Ba, Mg)Al_{10}O_{17}:Eu$ から選ばれるいずれか1種の青色蛍光体であることを特徴とする請求項17に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項22】

導電材である金属酸化物微粒子を製造することを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項23】

上記導電材が酸化錫、または酸化錫が添加された酸化インジウムであることを特徴とする請求項22に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項24】

強誘電体である金属酸化物微粒子を製造することを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【請求項25】

上記強誘電体が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛、ランタンジルコンチタン酸鉛またはストロンチウムビスマスタンタル酸化物であることを特徴とする請求項24に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属酸化物微粒子の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸化物微粒子の製造方法に関し、さらに詳しくは、例えば蛍光体、触媒、研磨剤、透明伝導性膜などに利用される金属酸化物微粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属酸化物の微粒子は、例えば蛍光体、触媒、研磨剤、透明伝導性膜などに利用されている。特に粒子径を100nm以下とした微粒子は発光強度、触媒活性、研磨性などが飛躍的に向上するため、微粒子の金属酸化物を効率よく簡便に製造する方法の開発が望まれていた。

【0003】

金属酸化物の微粒子を製造する方法としては、様々な方法が知られており、例えば化学相析出法による微粒子の製造方法としては、金属ハロゲン化物と酸化性ガスを用いる方法（例えば、特許文献1参照）が知られているが、この方法ではハロゲン化物が生成し、得られる微粒子にハロゲン化物が混入するため微粒子の性能を悪化させるという問題があった。

【0004】

また、金属ハロゲン化物、金属アルコキシド等の液状の金属酸化物前駆体をガス化し、次いで酸素含有ガスと気相で接触、反応させて金属酸化物微粒子を製造する方法（例えば、特許文献2参照）も知られているが、金属アルコキシドが容易に加水分解するため気化前に分解して収率が低い、配管が閉塞するなどの問題があった。

【0005】

さらに、 β -ジケトネート金属錯体と水蒸気との混合物を加熱し錯体を加水分解して金属酸化物の薄膜または微粉末を製造する方法（例えば、特許文献3、4参照）が知られているが、 β -ジケトネート錯体蒸気とキャリアガスと水蒸気の流量をコントロールしモル比を制御する煩雑な操作が必要であり、安定して小粒径の微粉末を得ることはできなかつた。

【特許文献1】特許第1033945号公報

【特許文献2】特公昭63-46002号公報

【特許文献3】特開昭57-118002号公報

【特許文献4】特許1845566号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、金属酸化物微粒子を効率よく簡便に製造する方法を提供することを目的としている。得られた金属酸化物の微粒子は、例えば蛍光体、触媒、研磨剤、透明伝導性膜などに利用可能である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題に対して鋭意検討した結果、金属酸化物微粒子を効率よく簡便に製造する方法を見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は例えば下記の[1]～[25]に示される事項からなる。

[1] 気体状の有機金属化合物を、酸化性物質の存在下に気相中で燃焼させて金属酸化物微粒子を得ることを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法。

[2] 気体状の有機金属化合物と、酸化性物質とを混合し、混合物を燃焼させて金属酸化物微粒子を得ることを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法。

[3] 有機金属化合物の溶液と、酸化性物質とを混合し、混合物を气体状とした後、該气体状の混合物を燃焼させて金属酸化物微粒子を得ることを特徴とする金属酸化物微粒子

の製造方法。

[4] 有機金属化合物の溶液を気化させた気体状の有機金属化合物を含む蒸気と、酸化性物質とを混合し、混合物を燃焼して金属酸化物微粒子を得ることを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法。

[5] 上記酸化性物質が、酸素含有ガス、酸素、水および亜酸化窒素のいずれか1種類以上であることを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[6] 上記有機金属化合物と酸化性物質とを燃焼させる際に助燃剤を用いることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[7] 上記有機金属化合物溶液の溶媒が助燃剤であることを特徴とする[3]～[4]のいずれかに記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[8] 上記有機金属化合物が、少なくとも金属、炭素および水素原子を含むことを特徴とする[1]～[7]のいずれかに記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[9] 上記有機金属化合物がアルキル金属化合物、金属アルコキシドおよび β -ジケトン金属錯体から選ばれる少なくとも1種類以上含むことを特徴とする[1]～[7]のいずれかに記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[10] 上記アルキル金属化合物のアルキル部が、炭素数1～10のアルキル基であることを特徴とする[9]に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[11] 上記金属アルコキシドが、金属のメトキシド、エトキシド、n-プロポキシド、i-プロポキシド、n-ブロトキシド、sec-ブロトキシド、tert-ブロトキシドまたはt-アミロキシドであることを特徴とする[9]に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[12] 上記 β -ジケトン金属錯体が、2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオン、2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンまたは2,4-ペンタンジオンの金属錯体であることを特徴とする[9]に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[13]

上記有機金属化合物溶液の溶媒が、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジオキサン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチリルケトン、ジエチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、アセチルアセトン、ジイソブチリルメタンおよびジビバロイルメタンから選ばれる少なくとも1種の溶媒であることを特徴とする[3]～[4]のいずれかに記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[14] 上記燃焼温度が400℃以上であることを特徴とする[1]～[13]のいずれかに記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[15] 上記酸化性物質を、有機金属化合物および有機金属化合物の溶液の溶媒を完全酸化するのに必要な酸素量の0.5倍～40倍モルの量で用いることを特徴とする[1]～[14]のいずれかに記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[16] 数平均粒径が100nm以下である金属酸化物微粒子を製造することを特徴とする[1]～[15]のいずれかに記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[17] 荧光体である金属酸化物微粒子を製造することを特徴とする[1]～[16]のいずれかに記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[18] 上記蛍光体が $Y_2O_3:Eu$ 、 $(Y, Gd)_2O_3:Eu$ および $YBO_3:Eu$ (Y, Gd) $BO_3:Eu$ から選ばれるいずれか1種の赤色蛍光体であることを特徴とする[17]に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

[19] 上記 $YBO_3:Eu$ (Y, Gd) $BO_3:Eu$ のホウ素源がホウ酸エステルであることを特徴とする[18]に記載の金属酸化物微粒子の製造方法

[20] 上記蛍光体が $Y_2O_3:Tb$ および $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $(Mg, Sr, Ba)Al_{12}O_{19}:Mn$ から選ばれるいずれか1種の緑色蛍光体であることを特徴とする[17]に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【21】 上記蛍光体が $Y_2O_3: Tm$ および $(Ba, Mg)Al_{10}O_{17}: Eu$ から選ばれるいずれか1種の青色蛍光体であることを特徴とする【17】に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【22】 導電材である上属酸化物微粒子を製造することを特徴とする【1】～【16】のいずれかに記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【23】 上記導電材が酸化錫、または酸化錫が添加された酸化インジウムであることを特徴とする【22】に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【24】 強誘電体である金属酸化物微粒子を製造することを特徴とする【1】～【16】のいずれかに記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【25】 上記強誘電体が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコンチタン酸鉛、ランタンジルコンチタン酸鉛またはストロンチウムビスマスタンタル酸化物であることを特徴とする【24】に記載の金属酸化物微粒子の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、煩雑な操作無しに、高品質で粒径の揃った金属酸化物微粒子を高収率で製造することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下本発明に係る金属酸化物微粒子の製造方法の詳細について説明する。

【0010】

本発明は、気体状の有機金属化合物を、酸化性物質の存在下に燃焼させて金属酸化物微粒子を製造することが特徴の一つである。

【0011】

本発明では、有機金属化合物が少なくとも金属、炭素および水素原子を含むものであることが好ましく、具体的にはアルキル金属化合物、金属アルコキシドまたは β -ジケトン金属錯体であることが好ましい。

【0012】

本発明で用いられるアルキル金属化合物としては、アルキル部が炭素数1～10のアルキル基であるアルキル金属化合物が好ましく、例えばトリメチルアルミニウム、トリメチルインジウム、トリメチルガリウムなどが挙げられる。

【0013】

本発明で用いられる金属アルコキシドとしては、金属のメトキシド、エトキシド、n-プロポキシド、i-プロポキシド、n-ブロトキシド、sec-ブロトキシド、tert-ブロトキシド、t-アミロキシドなどが好ましく、具体的には例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラエトキシチタン、テトラ*i*-プロポキシチタン、テトラ*t*-ブロトキシジルコニウム、テトラ*t*-ブロトキシハフニウム、ペンタエトキシタンタル、トリ*i*-プロポキシアルミニウム、トリエトキシホウ素、ジ*t*-ブロトキシ錫等が挙げられる。

【0014】

本発明で用いられる β -ジケトン金属錯体としては、2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオン(DPM·H)、2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオン(DMHD·H)または2,4-ペンタンジオン(acac·H)の金属錯体が好ましく、具体的には例えばSr(DPM)₂、Ba(DPM)₂、Mg(DPM)₂、Y(DPM)₃、La(DPM)₃、Pr(DPM)₃、Eu(DPM)₃、Gd(DPM)₃、Tb(DPM)₃、Dy(DPM)₃、Tm(DPM)₃、Ti(DPM)₂(iPrO)₂、Zr(DPM)₄、Hf(DPM)₄、Fe(DPM)₃、Ru(DPM)₃、Cu(DPM)₂、Al(DPM)₃、In(DPM)₃、Sn(DPM)₂、Pb(DPM)₂、Bi(DPM)₃、Mn(DPM)₂、Zn(DPM)₂、Sr(DMHD)₂、Ba(DMHD)₂、Mg(DMHD)₂、Y(DMHD)₃、La(DMHD)₃、Pr(DMHD)₃、Eu(DMHD)

)₃、Gd(DMH D)₃、Tb(DMH D)₃、Dy(DMH D)₃、Tm(DMH D)₃、Ti(DMH D)₂(iPrO)₂、Zr(DMH D)₄、Hf(DMH D)₄、Fe(DMH D)₃、Ru(DMH D)₃、Cu(DMH D)₂、Al(DMH D)₃、In(DMH D)₃、Sn(DMH D)₂、Pb(DMH D)₂、Bi(DMH D)₃、Mn(DMH D)₂、Zn(DMH D)₂、Sr(acac)₂、Ba(acac)₂、Mg(acac)₂、Y(acac)₃、La(acac)₃、Pr(acac)₃、Eu(acac)₃、Gd(acac)₃、Tb(acac)₃、Dy(acac)₃、Tm(acac)₃、Ti(acac)₄、Zr(acac)₄、Hf(acac)₄、Fe(acac)₃、Ru(acac)₃、Cu(acac)₂、Al(acac)₃、In(acac)₃、Sn(acac)₂、Pb(acac)₂、Bi(acac)₃、Mn(acac)₂、Zn(acac)₂およびこれらのn水塩(nは1以上の数)が挙げられる。

【0015】

有機金属化合物は、目的とする金属酸化物微粒子により1種単独で、または2種以上組み合わせて用いられる。有機金属化合物を適宜組み合わせることにより、蛍光体、導電材、誘電材、触媒、研磨剤などを製造することができる。

【0016】

有機金属化合物を2種用いる組み合わせとしては以下のようものが挙げられる。

【0017】

例えば、 β -ジケトネートY錯体と β -ジケトネートEu錯体とを用いると、赤色蛍光体微粒子 $Y_2O_3:Eu$ を得ることができ、

β -ジケトネートY錯体、 β -ジケトネートGd錯体と β -ジケトネートEu錯体とを用いると、赤色蛍光体微粒子(Y, Gd)₂O₃:Euを得ることができ、

β -ジケトネートY錯体、 β -ジケトネートGd錯体と β -ジケトネートEu錯体とホウ酸エステルを用いると、赤色蛍光体微粒子 $YBO_3:Eu$ (Y, Gd)BO₃:Euを得ることができる。

【0018】

β -ジケトネートY錯体と β -ジケトネートTb錯体とを用いると、緑色蛍光体微粒子 $Y_2O_3:Tb$ を得ることができ、

β -ジケトネートZn錯体、 β -ジケトネートMn錯体とSiアルコキシドを用いると、緑色蛍光体微粒子 $Zn_2SiO_4:Mn$ を得ることができ、

β -ジケトネートAl錯体、 β -ジケトネートMg錯体、 β -ジケトネートSr錯体、 β -ジケトネートBa錯体、 β -ジケトネートMn錯体を用いると、緑色蛍光体微粒子(Mg, Sr, Ba)Al₁₂O₁₉:Mnを得ることができる。

【0019】

β -ジケトネートY錯体と β -ジケトネートTm錯体とを用いると、青色蛍光体微粒子 $Y_2O_3:Tm$ を得ることができ、

β -ジケトネートAl錯体、 β -ジケトネートBa錯体、 β -ジケトネートMg、 β -ジケトネートEu錯体錯体とを用いると、青色蛍光体微粒子(Ba, Mg)Al₁₀O₁₇:Euを得ることができる。

【0020】

β -ジケトネートIn錯体と β -ジケトネートSn錯体とを用いると、透明導電性錫添加インジウム酸化物微粒子を得ることができる。

【0021】

β -ジケトネートBa錯体とTiアルコキシドとを用いると、強誘電体チタン酸バリウム微粒子を得ることができる。

【0022】

β -ジケトネートPb錯体、 β -ジケトネートZr錯体とTiアルコキシドとを用いると、強誘電体ジルコンチタン酸鉛微粒子を得ることができる。

【0023】

なお、強誘電体とは、数百以上の大きな誘電率を示し、自発分極を生ずる物体をいう。

【0024】

気体状の有機金属化合物としては、固体または液体状の有機金属化合物を加熱して気化させたもの、有機金属化合物の溶液を加熱して気化させたもの、これらの混合物などが挙げられる。

【0025】

気体状の有機金属化合物は、1種の有機金属化合物の蒸気であっても、2種以上の有機金属化合物の混合蒸気であってもよい。2種以上の有機金属化合物の混合蒸気は、2種以上の有機金属化合物を混合してから気化させたものでもよいし、気化させてから混合したものでもよい。

【0026】

有機金属化合物として金属アルコキシドを使用する場合は、含まれる金属によっては金属アルコキシドが容易に加水分解するため、気化前に分解して収率が低い、配管が閉塞するなどの問題が発生する場合があるので、金属アルコキシドを有機溶媒の溶液として安定化させて気化することも好ましい。

【0027】

気体状の有機金属化合物が、有機金属化合物の溶液を加熱して気化させたものである場合には、1種の有機金属化合物の蒸気を含むものであっても、2種以上の有機金属化合物の蒸気を含むものであってもよい。2種以上の有機金属化合物の蒸気を含む場合には、異なる有機金属化合物を含む2以上の溶液から気化させたものを混合したものであってもよいし、2種以上の有機金属化合物を含む溶液から気化させたものであってもよい。

【0028】

ここで有機金属化合物の溶液に用いられる溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジオキサン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチリルケトン、ジエチルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、アセチルアセトン、ジイソブチリルメタン、ジピバロイルメタンなどから選ばれる少なくとも1種の溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。また、溶液の濃度は特に限定されない。

【0029】

本発明では、気体状の有機金属化合物のキャリアとして、窒素、アルゴンなどの不活性ガスを用いることができる。

【0030】

本発明で用いられる酸化性物質としては、酸素、酸素と他の気体、例えば窒素、アルゴンなど不活性ガスとを任意の割合で混合した混合ガス、空気、水、亜酸化窒素などが挙げられる。これら酸化性物質は単独で使用しても2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0031】

気体状の有機金属化合物と酸化性物質とは、有機金属化合物を燃焼させる前に、それぞれ有機金属化合物が分解する温度未満の温度に予熱してもよいし、気体状の有機金属化合物と酸化性物質とを混合した後に、有機金属化合物が分解する温度未満の温度に予熱してもよい。また、気体状の有機金属化合物と酸化性物質とは、燃焼させる前に混合してもよいし、気体状の有機金属化合物を有機金属化合物が分解する温度以上の温度に加熱した後、酸化性物質中に放出して、酸化性物質と混合しながら燃焼させてもよい。また、有機金属化合物が液体状のもの、あるいは有機溶媒に溶解した溶液状のものである場合は液体状のまま酸化性物質と混合してもよい。

【0032】

有機金属化合物と酸化性物質の混合は、完全混合状態になるような条件で混合するのが望ましい。混合が不十分であると、例えば2種類以上の有機金属化合物を用いた場合に混合不足により、得られる金属酸化物微粒子の組成が不均一になることがあり好ましくない。

【0033】

気体状有機金属化合物と酸化性物質とは、混合した後燃焼させることが好ましい。燃焼させるには、着火源を用いてもよいし、発火点以上の温度に加熱してもよい。

【0034】

混合が不十分で有機金属化合物が完全に燃焼しない場合は、炭化物や水分等の未反応物の残存や、反応時間の長時間化による微粒子の融着などが生じる為、品質や粒径が安定せず、得られる粒子径も概して大きくなるという問題がある。

【0035】

気体状の有機金属化合物または有機金属化合物を溶解した溶液を気化したものを酸化性物質と混合したあとの混合気体は、有機金属化合物の濃度が爆発範囲に入っていることが好ましい。範囲外の場合は燃焼が安定せず、好ましくない。有機金属化合物の蒸気圧が低く、爆発範囲に到達しない場合には助燃剤を使用することが好ましい。助燃剤に特に制限は無いが、例えば有機金属化合物を溶解した溶液を使用する場合は、この溶液の溶媒を助燃剤とすることが出来る。

【0036】

酸化性物質は、有機金属化合物として固体、または液体状の有機金属化合物を加熱して気化させたものを用いる場合には有機金属化合物を完全酸化するのに必要な酸素量、気体状の有機金属化合物として有機金属化合物の溶液を加熱して気化させたものを用いる場合には、有機金属化合物および溶媒を完全酸化するのに必要な酸素量の0.5倍～40倍モル、好ましくは1～30倍モル、より好ましくは1～20倍モルとなる量で用いられる。酸素量が少なすぎると未反応の原料により生成した金属酸化物微粒子が凝集する場合がある。多すぎると有機物濃度が爆発限界以下となり燃焼が安定せず好ましくない。

【0037】

本発明における燃焼温度は400℃以上が好ましく、特に500～1500℃の範囲が好ましい。燃焼温度が低い場合は未反応原料や不完全燃焼による有機成分の残存などがあり好ましくない。燃焼温度が高すぎる場合は装置材質の劣化による装置寿命の低下やコンタミネーションなどの問題があり好ましくない。

【0038】

このようにして得られる金属酸化物微粒子の数平均粒径は、100nm以下、好ましくは5～90nm、より好ましくは5～50nmである。

【0039】

粒子径が100nm以下の金属酸化物微粒子は、例えば蛍光体、触媒、研磨剤、透明伝導性膜などに利用したときに、発光強度、触媒活性、研磨性などが特に優れている。

【0040】

本発明では、金属酸化物微粒子の数平均粒径は、電子顕微鏡像の計測による顕微鏡法によって測定される。

【0041】

次に、本発明に係る金属酸化物微粒子の製造方法についてより具体的な例を説明する。

【0042】

本発明に係る金属酸化物微粒子の製造方法の一例としては、気体状の有機金属化合物と、酸化性物質とを混合し、混合物を燃焼させて金属酸化物微粒子を製造する方法がある。

【0043】

このような方法で金属酸化物微粒子を製造するより具体的な方法としては、例えば図1に示すような装置で行う方法がある。

【0044】

図1は、本発明に係る金属酸化物微粒子の製造方法に用いられる製造装置の一例を示す概念図である。

【0045】

有機金属化合物は加熱気化器6にあらかじめセットされ、そこで気化され、有機金属化

合物は、2のキャリアガスがマスフローコントローラ4bを通じて定量的に加熱気化器6に供給されることにより、定量的に管状電気炉8に供給される。1の酸化性物質は、マスフローコントローラ4aを通じて定量的に予熱器5に供給され、予熱された酸化性物質は、定量的に管状電気炉8に供給される。有機金属化合物を2種用いる場合には、加熱気化器6に2種の有機金属化合物を入れてもよく、加熱気化器7を用いて気化した有機金属化合物を3のキャリアガスにより管状電気炉8に供給してもよい。

【0046】

管状電気炉8に供給され、酸化性物質と混合された气体状の有機金属化合物は、燃焼することにより金属酸化物微粒子を生成する。生成した金属酸化物微粒子は、捕集器9で捕集される。

【0047】

本発明に係る金属酸化物微粒子の製造方法の他の例としては、有機金属化合物の溶液と、酸化性物質とを混合し、混合物を加熱して气体状とした後、該气体状の混合物を燃焼させて金属酸化物微粒子を得る方法がある。

【0048】

この方法では、例えば有機金属化合物の溶液と、酸化性物質との混合物を、管状電気炉等の燃焼装置に定量的に供給（例えば、スプレー法）する。この混合物は、燃焼装置内で加熱され、气体状となり、該气体状の混合物が燃焼することにより金属酸化物微粒子が生成する。生成した金属酸化物微粒子は、例えば捕集器で捕集される。

【0049】

なお、2種以上の有機金属化合物を用いる場合には、1種の有機金属化合物を含む溶液2種以上をそれぞれ個別に加熱分解装置に供給してもよく、2種以上の有機金属化合物を含む溶液を加熱分解装置に供給してもよい。

【0050】

本発明に係る金属酸化物微粒子の製造方法の他の例としては、有機金属化合物の溶液を気化させた气体状の有機金属化合物を含む蒸気と、酸化性物質とを混合し、混合物を加熱して該气体状の有機金属化合物を燃焼して金属酸化物微粒子を得る方法がある。

【0051】

このような方法で金属酸化物微粒子を製造するより具体的な方法としては、例えば図2に示すような装置で行う方法がある。

【0052】

図2は、本発明に係る金属酸化物微粒子の製造方法に用いられる製造装置の他の例を示す概念図である。

【0053】

10の有機金属化合物の溶液は、定量ポンプ11を通じて定量的に加熱気化器7に供給され、ここで気化される。また、加熱気化器7で気化された气体状の有機金属化合物を含む蒸気は、2のキャリアガスがマスフローコントローラ4eを通じて定量的に加熱気化器7に供給されることにより、定量的に管状電気炉8に供給される。1の酸化性物質は、マスフローコントローラ4dを通じて定量的に予熱器12aに供給され、予熱された酸化性物質は、定量的に管状電気炉8に供給される。有機金属化合物を2種用いる場合には、10の有機金属化合物の溶液として、2種以上の有機金属化合物を含む溶液を用いてもよく、有機金属化合物の溶液を気化して管状電気炉8に供給する手段を複数設けてもよい。

【0054】

管状電気炉8に供給され、酸化性物質と混合された气体状の有機金属化合物は、燃焼することにより金属酸化物微粒子を生成する。生成した金属酸化物微粒子は、捕集器9で捕集される。

【0055】

上述した例では燃焼装置として管状電気炉が用いられているが、本発明では气体状の有機金属化合物を燃焼させることができる装置であれば特に限定されない。

【実施例】

【0056】

以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

【0057】

なお、金属酸化物微粒子の数平均粒径の測定は、顕微鏡法により行った。

【実施例1】

【0058】

図1に示すような装置を用いて金属酸化物微粒子を製造した。

【0059】

230℃に加熱した気化器(6)にY(DPM)₃ 90.5g、Eu(DPM)₃ 2.63gおよびメタノール217gの混合溶液を4ml/minの流速で導入、気化した。管状電気炉(8)での燃焼温度を800℃とした。230℃に加熱した空気(1)を33.31ml/minの量で流し、気体状のY(DPM)₃、Eu(DPM)₃およびメタノールと、空気とを管状電気炉(8)に供給した。燃焼時間は3秒であり、供給した空気中の酸素量はβ-ジケトネート金属錯体(Y(DPM)₃、Eu(DPM)₃)およびメタノールを完全酸化するのに必要な酸素量の1.5倍モルの量であった。その結果捕集器(9)に捕集されたY₂O₃：Eu赤色蛍光体微粒子の収率は90%であった。また、Y₂O₃：Eu微粒子の平均粒径10nmであった。

【実施例2】

【0060】

図1に示すような装置を用いて金属酸化物微粒子を製造した。

【0061】

230℃に加熱した気化器(6)にY(DPM)₃ 49.5g、Gd(DPM)₃ 29.5g、Eu(DPM)₃ 2.18gおよびメタノール188gの混合溶液を4ml/minの流速で導入、気化した。管状電気炉(8)での燃焼温度を800℃とした。230℃に加熱した空気(1)を33.31ml/minの量で流し、気体状のY(DPM)₃、Gd(DPM)₃、Eu(DPM)₃およびメタノールと、空気とを管状電気炉(8)に供給した。燃焼時間は3秒であり、供給した空気中の酸素量はβ-ジケトネート金属錯体(Y(DPM)₃、Gd(DPM)₃、Eu(DPM)₃)およびメタノールを完全酸化するのに必要な酸素量の1.5倍モルの量であった。その結果捕集器(9)に捕集された(Y, Gd)₂O₃：Eu赤色蛍光体微粒子の収率は91%であった。また、Y₂O₃：Eu微粒子の平均粒径10nmであった。

【実施例3】

【0062】

図1に示すような装置を用いて金属酸化物微粒子を製造した。

【0063】

230℃に加熱した気化器(6)にY(DPM)₃ 92.7g、Tb(DPM)₃ 1.03gおよびメタノール218gの混合溶液を4ml/minの流速で導入、気化した。管状電気炉(8)での燃焼温度を800℃とした。230℃に加熱した空気(1)を33.31ml/minの量で流し、気体状のY(DPM)₃、Tb(DPM)₃およびメタノールと、空気とを管状電気炉(8)に供給した。燃焼時間は3秒であり、供給した空気中の酸素量はβ-ジケトネート金属錯体(Y(DPM)₃、Tb(DPM)₃)およびメタノールを完全酸化するのに必要な酸素量の1.5倍モルの量であった。その結果捕集器(9)に捕集されたY₂O₃：Tb緑色蛍光体微粒子の収率は91%であった。また、Y₂O₃：Tb微粒子の平均粒径10nmであった。

【実施例4】

【0064】

図1に示すような装置を用いて金属酸化物微粒子を製造した。

【0065】

230℃に加熱した気化器(6)にZn(acac)₂ 39.2g、テトラエトキシシ

ラン 15.5 g、Mn (DPM) ₂ 0.63 g およびメタノール 498 g の混合溶液を 4 ml / min の流速で導入、気化した。管状電気炉 (8) での燃焼温度を 800 ℃ とした。230 ℃ に加熱した空気 (1) を 33.3 l / min の量で流し、気体状の Zn (acac) ₂、テトラエトキシシラン、Mn (DPM) ₂ およびメタノールと、空気とを管状電気炉 (8) に供給した。燃焼時間は 3 秒であり、供給した空気中の酸素量は Zn (acac) ₂、テトラエトキシシラン、Mn (DPM) ₂ およびメタノールを完全酸化するのに必要な酸素量の 1.5 倍モルの量であった。その結果捕集器 (9) に捕集された Zn₂SiO₄ : Mn 緑色蛍光体微粒子の収率は 81 % であった。また、Zn₂SiO₄ : Mn 微粒子の平均粒径 50 nm であった。

【実施例 5】

【0066】

図1に示すような装置を用いて金属酸化物微粒子を製造した。

【0067】

230 ℃ に加熱した気化器 (6) に In (acac) ₂ 47.1 g、Sn (DPM) ₂ 2.78 g、acac · H 44.9 g の混合溶液を 4 ml / min の流速で導入、気化した。管状電気炉 (8) での燃焼温度を 800 ℃ とした。230 ℃ に加熱した空気 (1) を 40.0 l / min の量で流し、気体状の In (acac) ₂、Sn (DPM) ₂ および acac · H と、空気とを管状電気炉 (8) に供給した。燃焼時間は 3 秒であり、供給した空気中の酸素量は In (acac) ₂、Sn (DPM) ₂ および acac · H を完全酸化するのに必要な酸素量の 1.5 倍モルの量であった。その結果捕集器 (9) に捕集された酸化錫添加酸化インジウム導電体微粒子の収率は 88 % であった。また、酸化錫添加酸化インジウム微粒子の平均粒径 50 nm であった。

【実施例 6】

【0068】

図1に示すような装置を用いて金属酸化物微粒子を製造した。

【0069】

230 ℃ に加熱した気化器 (6) に Ba (DPM) ₂ 43.2 g、チタンテトライソプロポキシド 24.4 g およびメタノール 270 g の混合溶液を 4 ml / min の流速で導入、気化した。管状電気炉 (8) での燃焼温度を 800 ℃ とした。230 ℃ に加熱した空気 (1) を 33.3 l / min の量で流し、気体状の Ba (DPM) ₂、チタンテトライソプロポキシドおよびメタノールと、空気とを管状電気炉 (8) に供給した。燃焼時間は 3 秒であり、供給した空気中の酸素量は Ba (DPM) ₂、チタンテトライソプロポキシドとメタノールを完全酸化するのに必要な酸素量の 1.5 倍モルの量であった。その結果捕集器 (9) に捕集されたチタン酸バリウム微粒子の収率は 87 % であった。また、チタン酸バリウム微粒子の平均粒径 30 nm であった。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】本発明に係る金属酸化物微粒子の製造方法に用いられる製造装置の一例を示す概念図である。

【図2】本発明に係る金属酸化物微粒子の製造方法に用いられる製造装置の他の例を示す概念図である。

【図3】実施例1で得られた赤色蛍光体微粒子の電子顕微鏡写真である。

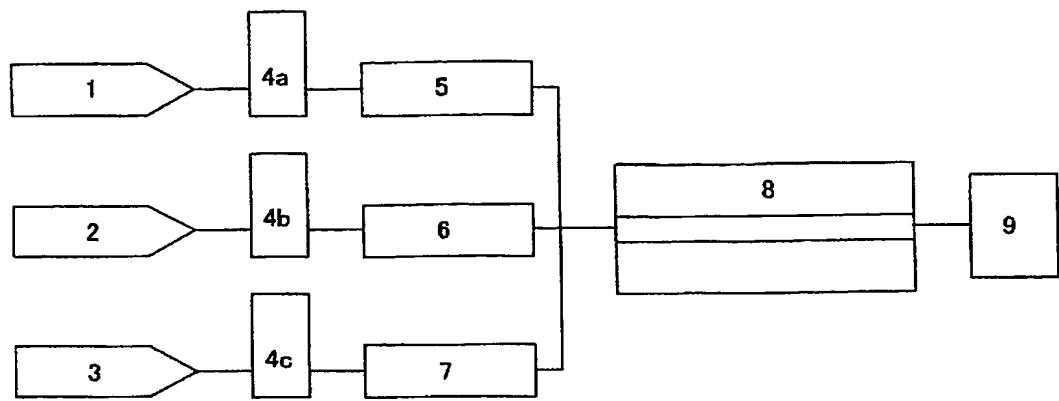
【符号の説明】

【0071】

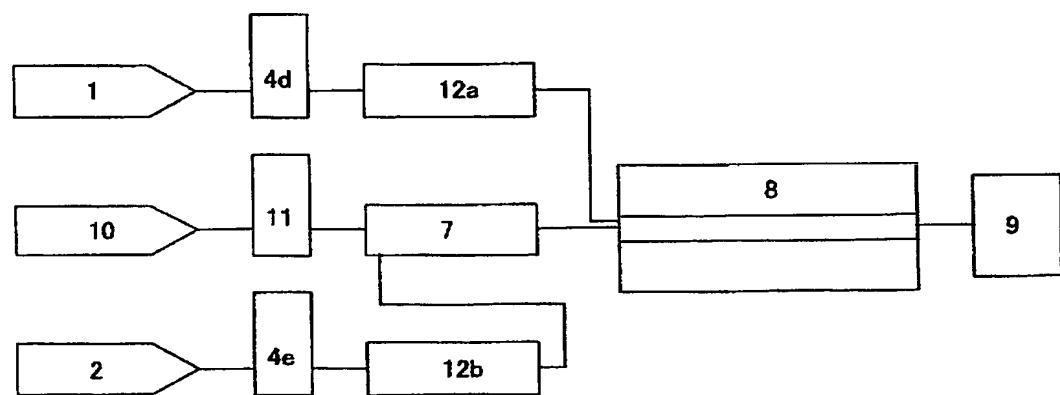
- 1 … 酸化性物質
- 2 … キャリアガス
- 3 … キャリアガス
- 4 a、4 b、4 c、4 d … マスフローコントローラ
- 5 … 予熱器
- 6 … 加熱気化器

- 7 … 加熱気化器
- 8 … 管状電気炉（燃焼装置）
- 9 … 捕集器
- 10 … 溶液
- 11 … 定量ポンプ
- 12a、12b … 予熱器

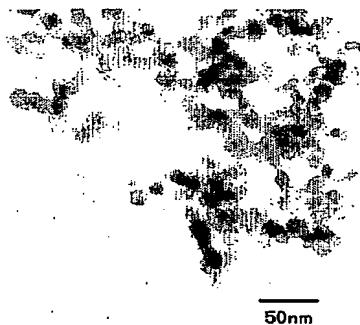
【書類名】図面
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】金属酸化物微粒子を効率よく簡便に製造する方法を提供すること。

【解決手段】金属酸化物微粒子の製造方法は、気体状の有機金属化合物を、酸化性物質の存在下に気相中で燃焼させて金属酸化物微粒子を得るか、または気体状の有機金属化合物と、酸化性物質とを混合し、混合物を燃焼させて金属酸化物微粒子を得るか、または有機金属化合物の溶液と、酸化性物質とを混合し、混合物を気体状とした後、該気体状の混合物を燃焼させて金属酸化物微粒子を得るか、または有機金属化合物の溶液を気化させた気体状の有機金属化合物を含む蒸気と、酸化性物質とを混合し、混合物を燃焼して金属酸化物微粒子を得る。

【選択図】 なし

特願 2003-309092

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏名 昭和電工株式会社